

第1章

ニッケル触媒を用いる ω -ジエニルアルデヒドの 還元的分子内ホモアリル化反応

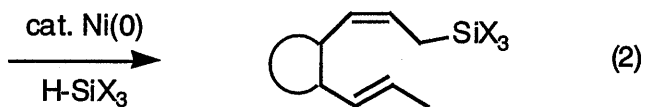
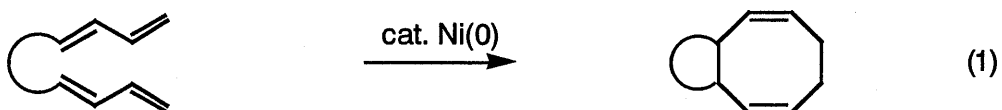
共役ジエン類は、Wilke によるニッケル触媒を用いたオリゴメリ化反応の発見以来、多くの遷移金属触媒反応の基質として用いられ、最近では位置選択的な官能基化反応などの開発により、その重要性が再認識されつつある。

著者の研究室では、触媒として、安価な2価のニッケルを用いて、トリエチルホウ素（またはジエチル亜鉛）存在下、室温で共役ジエンとカルボニル化合物を反応させると、カルボニル化合物のホモアリル化反応が進行し、ビスホモアリルアルコールが収率良く得られることを報告している^[1]。本研究では、このホモアリル化反応が ω -ジエニルアルデヒドの分子内環化反応にも応用できることを見出した。

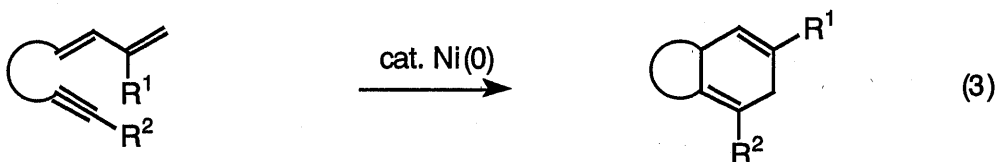
序論

遷移金属触媒を用いる反応の特色の一つとして、多重結合同士で容易に炭素-炭素結合を形成することが挙げられる。また、後周期遷移金属であるニッケルは、アルケンやアルキンとの間での炭素-炭素結合形成反応に高い触媒活性を示すことが知られている。また、1,3-ジエン化合物は、これらの反応では、特に良い基質であり、ブタジエンは、ニッケル触媒存在下で容易に2量、3量し、種々の環状オリゴマーを与えることが初期の研究で明らかにされている。^[2] しかし、このような分子間での反応は、重合反応との競争反応になり、有機合成化学の立場では、あまり重要視されていない。

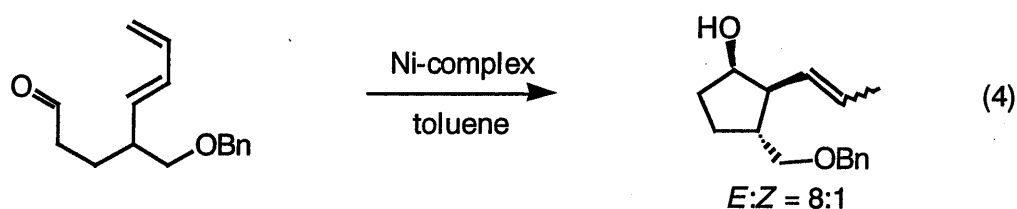
近年、Wender^[3]らは、ビスジエンと0価ニッケル触媒との反応により8員環化合物が立体選択的に得られることを報告した(式1)。また、伊藤、玉尾^[4]らはニッケル触媒存在下、シランと反応させるとヒドロシリル化経由の環化反応が進行することを報告している(式2)。



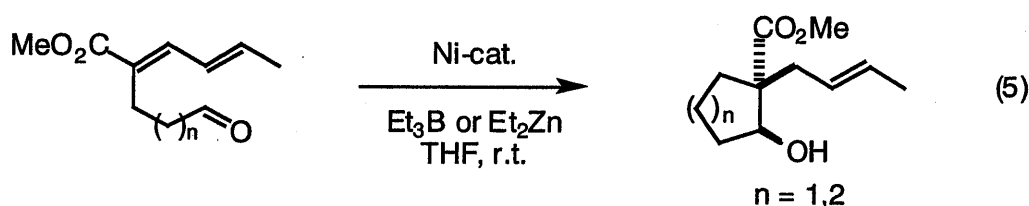
また、1,3-ジエンとアルキンとの Diels-Alder 型の分子内環化反応がやはり Wender^[5]らによって報告されている(式3)。



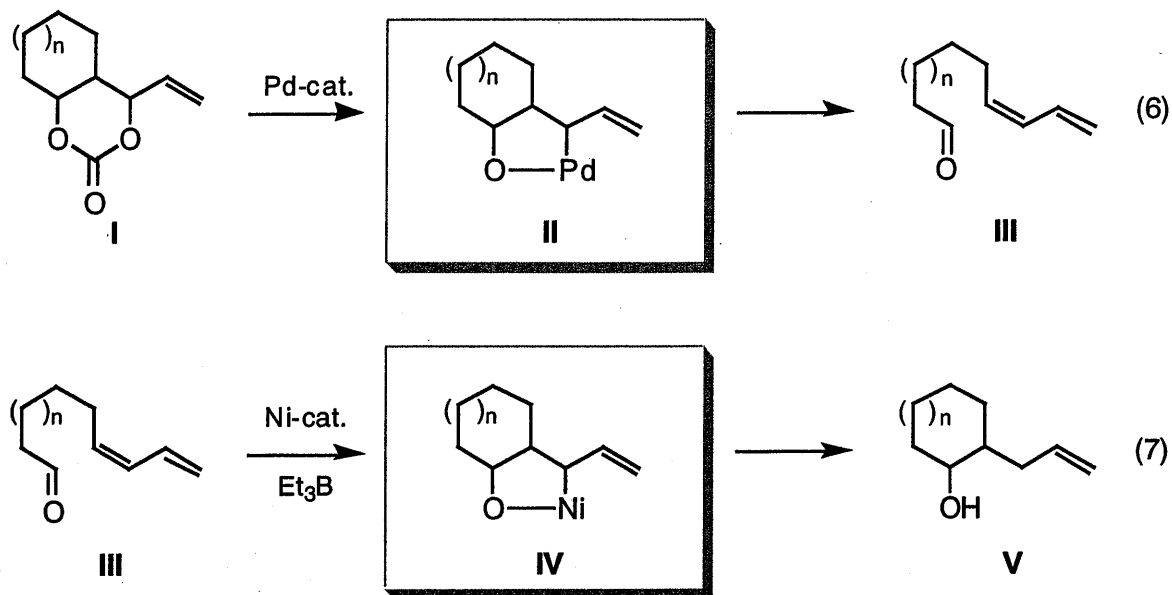
更に、多重結合としてアルデヒドを有する ω -ジエニルアルデヒドを用いたアルデヒドのアリル化反応が森^[6]らによって報告されている。この反応は、2 価のニッケルアセチルアセトナト[Ni(acac)₂]を配位子であるトリフェニルホスフィン[PPh₃]存在下、水素化ジイソブチルアルミニウム[DIBAL-H]で還元することにより反応系内で調製した量論量のニッケル(0)錯体を用いている (式 4)。



一方、著者は、触媒量の Ni(acac)₂ を用いて、Et₃B (または Et₂Zn) 存在下、 ω -ジエニルアルデヒドを反応させると、還元的分子内ホモアリル化反応が進行し、ビスホモアリルアルコールが収率良く得られることを明らかにした^[7]。



共役ジエンによる触媒的なアリル化反応の報告例はいくつかあるが、本研究で明らかにしたホモアリル化のパターンを示す反応例は本研究が最初の例であり、非常に有用な反応である。この背景には、1)ジエンと各種遷移金属の反応では π -アリル遷移金属種が生成しやすいことや、2)アリル金属種が反応性に富む(分極しやすく、求核攻撃も求電子攻撃もうけやすい)ことが考えられる、これに反しホモアリル金属種は調製が難しく、かつ反応性に乏しいなどの理由が挙げられよう。

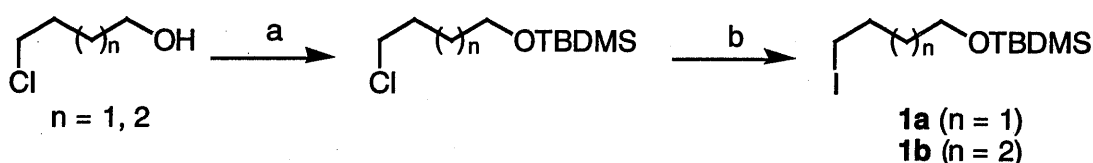


なお、著者の研究室では、先に環式カーボネート **I** がパラジウム触媒により、室温で容易に脱炭酸、 β -炭素パラジウム切断反応を受け、 ω -ジエニルアルデヒド **III** を高収率で与えることを報告している^[8]。著者の行ったニッケルを触媒として用いる分子内ホモアリル化反応は、形式的には丁度この反応の逆反応に当たり、中心金属が異なるだけの共通の中間体 **II** と **IV** を経由していると考えられる。これら式(6)と(7)は、同族遷移金属の反応性の違いを示す良い例である。

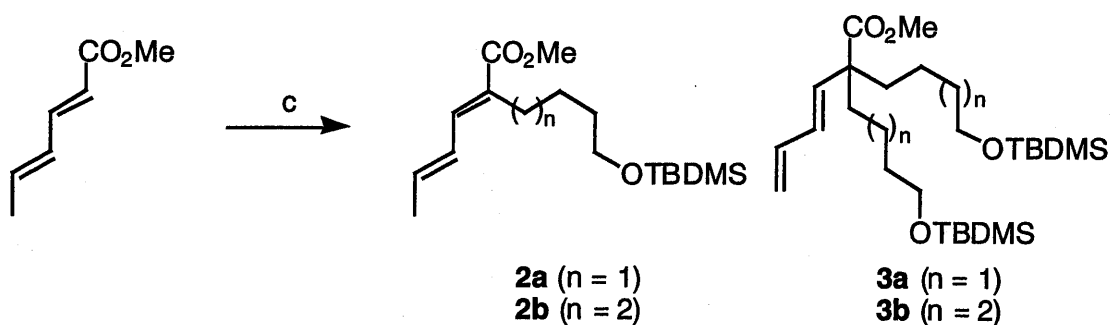
結果と考察

原料合成

原料となる ω -ジエニルアルデヒドの合成を以下に示す。まず、アルキル側鎖の合成としては、1, ω -クロロアルカノールをトリエチルアミン[Et₃N]、4-ジメチルアミノピリジン[DMAP]共在下、塩化メチレン中、*tert*-ブチルジメチルシリルクロリド[TBDMSCl]で保護し、 ω -クロロアルコキシ-*tert*-ブチルジメチルシランへと変換する。次いで、NaI、K₂CO₃ 共存下、アセトン中で加熱還流することで、 ω -ヨードアルコキシ *tert*-ブチルジメチルシラン **1a**、**1b** へと変換した。



a) TBDMSCl, Et₃N, DMAP, CH₂Cl₂. b) NaI, K₂CO₃, acetone.

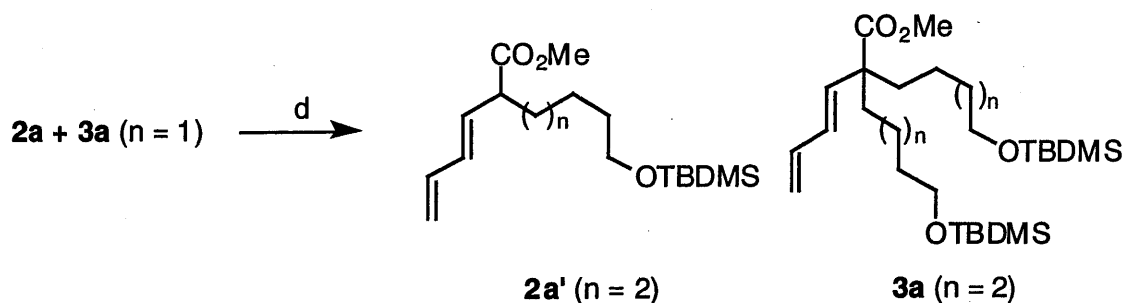


c) $(i\text{-Pr})_2\text{NH}$, $n\text{-BuLi}$, HMPA, 1, -78 °C.

Route 1

ジエンユニットとしては、ソルビン酸メチルを用いた。ヘキサメチルリン酸トリアミド[HMPA]存在下、-78 °Cでジイソプロピルアミン[$(i\text{-Pr})_2\text{NH}$]、*n*-ブチルリチウムから調製したリチウムジイソプロピルアミド[LDA]によりソルビン酸メチルのエノレートを生成した。このエノレートを **1a** ないし **1b** を反応させることで **2a**、**2b** へと誘導した^[9]。この際、分離困難な **2** と **3** の混合物が得られるが、最終的な目的

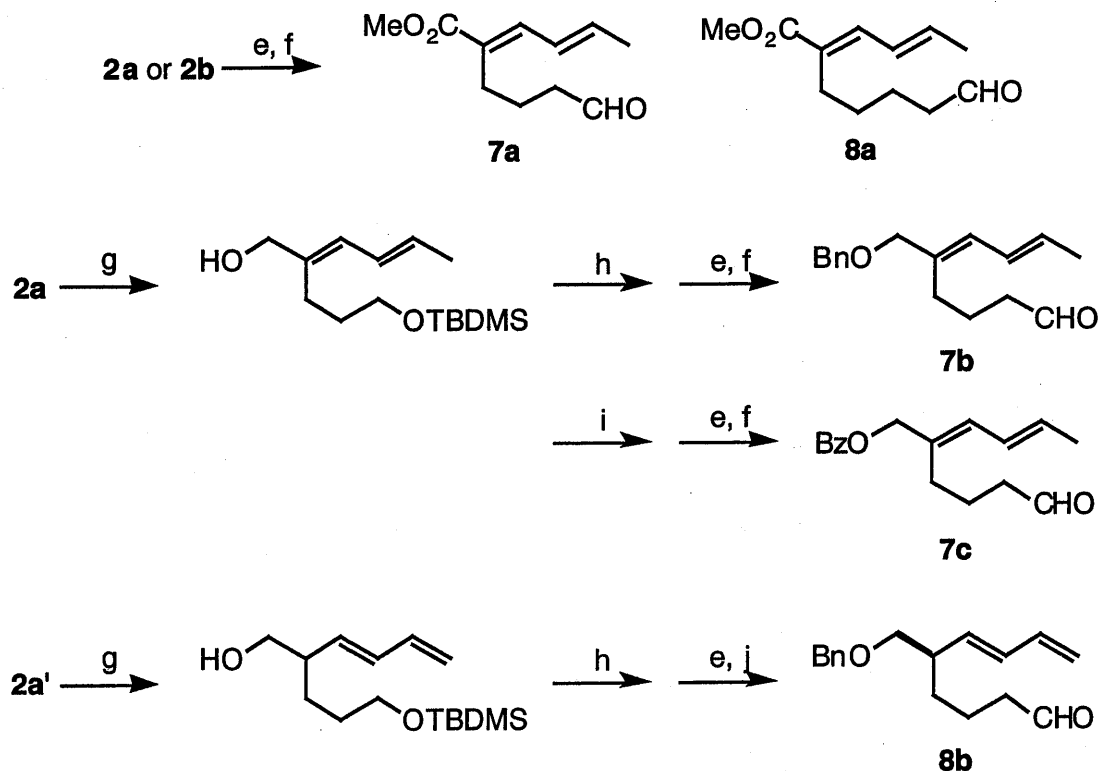
物を合成するまでの段階で分離容易なステップがある、**2** と **3** の混合物のまま次の反応に用いた (Route 1)。



d) $(i\text{-Pr})_2\text{NH}$, $n\text{-BuLi}$, HMPA, -78°C .

Route 2

また、末端ジエンユニットは、**2a** あるいは、**2b** を同様に LDA で処理し、5 % 酢酸水溶液で速度論的にプロトン化することで誘導した (Route 2)。



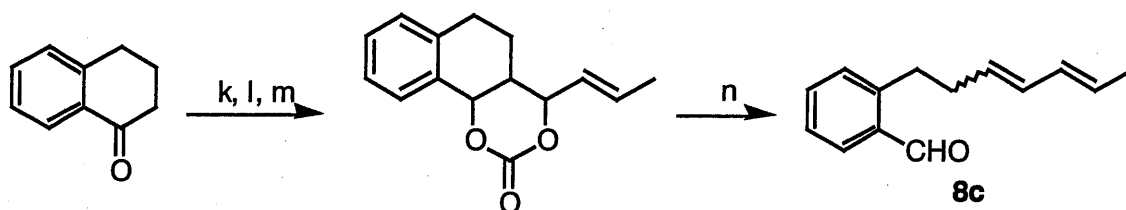
e) TBAF, THF, 0°C . f) PCC, MS-4A, CH_2Cl_2 , 0°C . g) LiAlH_4 , ether 0°C . h) 60 % -NaH , BnBr , DMF, 0°C . i) BzCl , Et_3N , DMAP, THF, 0°C . j) $(\text{COCl})_2$, DMSO, Et_3N , CH_2Cl_2 , -78°C .

Route 3

その後、**2a** あるいは **2b** を、テトラブチルアンモニウムフロリド[TBAF]で脱シリル化し、アルコール体とした。次いで、モレキュラーシーブ[MS-4A]存在下でピリジニウムクロクロメート[PCC]で酸化することによって **7a**、**8a** を合成した。

また、**2a** をリチウムアルミニウムヒドリド[LAH]で還元してアルコール体を合成し、ベンジル化もしくは、ベンゾイル化した。これを、TBAF で処理し、PCC 酸化することで **7b**, **7c** を合成した。

更に、**8b** については、**2a** を異性化した **2a'**を用いて同様の変換反応を行った。最終段階では、Swern 酸化を用いてアルデヒドへと変換した。(Route 3)。



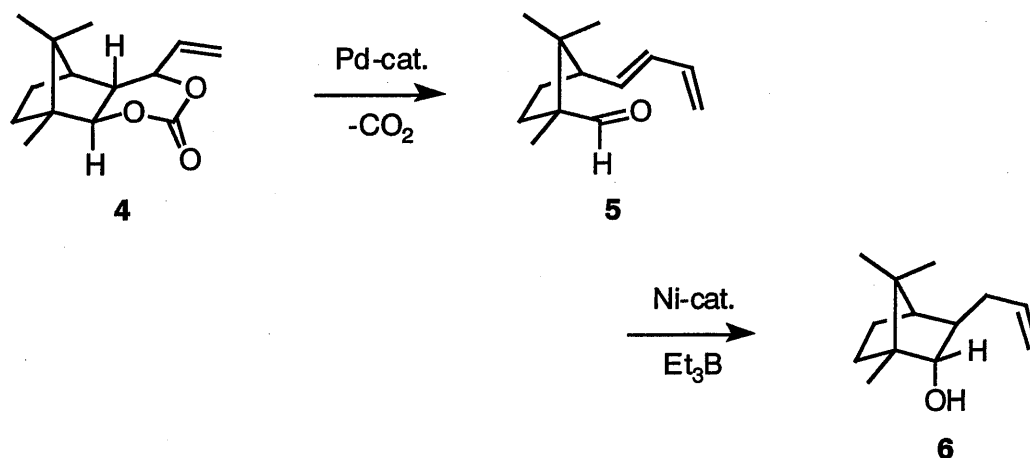
k) $(i\text{-Pr})_2\text{NH}$, $n\text{-BuLi}$, crotyl aldehyde, $-78\text{ }^\circ\text{C}$. l) LiAlH_4 , ether $0\text{ }^\circ\text{C}$. m) ClCO_2Me , Et_3N , CH_2Cl_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$. n) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, CH_3CN .

Route 4

8c は、3,4-Dihydro-2H-naphthalen-1-one から、3 段階を経て環式カーボネートへと誘導し、 β -炭素パラジウム切断反応によって合成した (Route 4)。

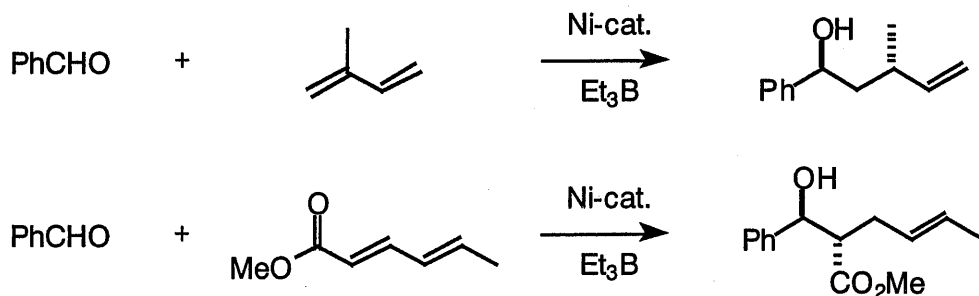
分子内ホモアリル化反応

近年、著者の研究室では Scheme 1 に示す反応を報告している。この反応は、環式カーボネート **4** にパラジウム錯体を作用させると、脱炭酸を伴いながら、炭素-炭素切断反応が収率良く進行するというものである。生成物としては、 ω -ジエニルアルデヒド **5** あるいは ω -ジエニルケトンである。



Scheme 1. Pd-Catalyzed C-C Bond Cleavage Reaction and Formally Reverse Ni-Catalyzed C-C Bond Formation Reaction

また、触媒として、安価な2価のニッケルを用いて、トリエチルホウ素^[1a]（またはジエチル亜鉛）^[1b]存在下、室温で共役ジエンとカルボニル化合物を反応させると、カルボニル化合物のホモアリル化反応が進行し、ビスホモアリルアルコールが収率良く得られることも報告している。



Scheme 2. Ni-Catalyzed, Et₃B-Promoted Homoallylation of Benzaldehyde with Dienes

実際、5 から 6 への還元的環化反応は、THF 中触媒量の $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 存在下で、 Et_3B で処理することで達成される。単離収率は、47 %であったが、立体選択性は非常に良好で *trans*-体が単一生成物として得られた。

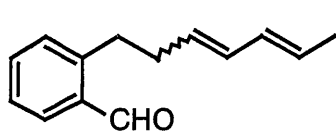
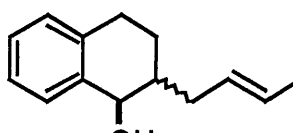
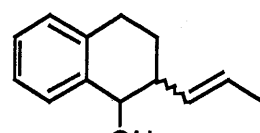
最近、類似のニッケル触媒による分子内ホモアリル化反応が森らによって報告されている。しかし、この反応では、手の混んだ条件（1,5-ビスシクロオクタジエンニッケル $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ と PPh_3 存在下で水素化ジイソプロピルアルミニウム $[\text{DIBAL-H}]$ ）とアセチルアセトンから調製した $i\text{-Bu}_2\text{Al-acac}$ ）が必要である^[10]。

5 員環生成物と 6 員環生成物をあたえる ω -ジエニルアルデヒド 7、8 の分子内ホモアリル化反応の結果を Table 1 に示す。

Table 1. Ni-Catalyzed Reductive Cyclization of ω-Dienyl Aldehydes **7** and **8**^{a)}

run	aldehydes 7, 8	reducing agent / conditions	products 9 - 12 (% isolated) [<i>cis:trans</i>]	
1	7a	Et ₂ Zn / r.t., 15 min.	9a : 72	
2	7a	Et ₃ B / r.t., 24 h	9a : 57	
3	7b	Et ₂ Zn / r.t., 15 min.	9b : 64	11b : 22
4	7b	Et ₃ B / r.t., 24 h	9b : 80	11b : 0
5	7c	Et ₂ Zn / r.t., 15 min.	9c : 66	
6	7c	Et ₃ B / r.t., 24 h; 40 °C, 40 h	9c : 27 ^{b)}	
7	8a	Et ₂ Zn / r.t., 30 min.	10a : 57	11b : 16
8	8a	Et ₃ B / r.t., 24 h	10a : 68	11b : 0
9	8b	Et ₂ Zn / r.t., 30 min.	10b : 62	10b' : 10
10	8b	Et ₃ B / r.t., 24 h	10b : 62	10b' : 8

(Table 1. continued)

					
11	8c: [E:Z = 4.7:1]	Et ₂ Zn / r.t., 5 min.	10c: 74 [1:1]	12a: 9 [1:1]	
12	8c: [E:Z = 4.7:1]	Et ₃ B / r.t., 24 h	10c: 61 [1:1.2]	12a: 7 [1:1]	

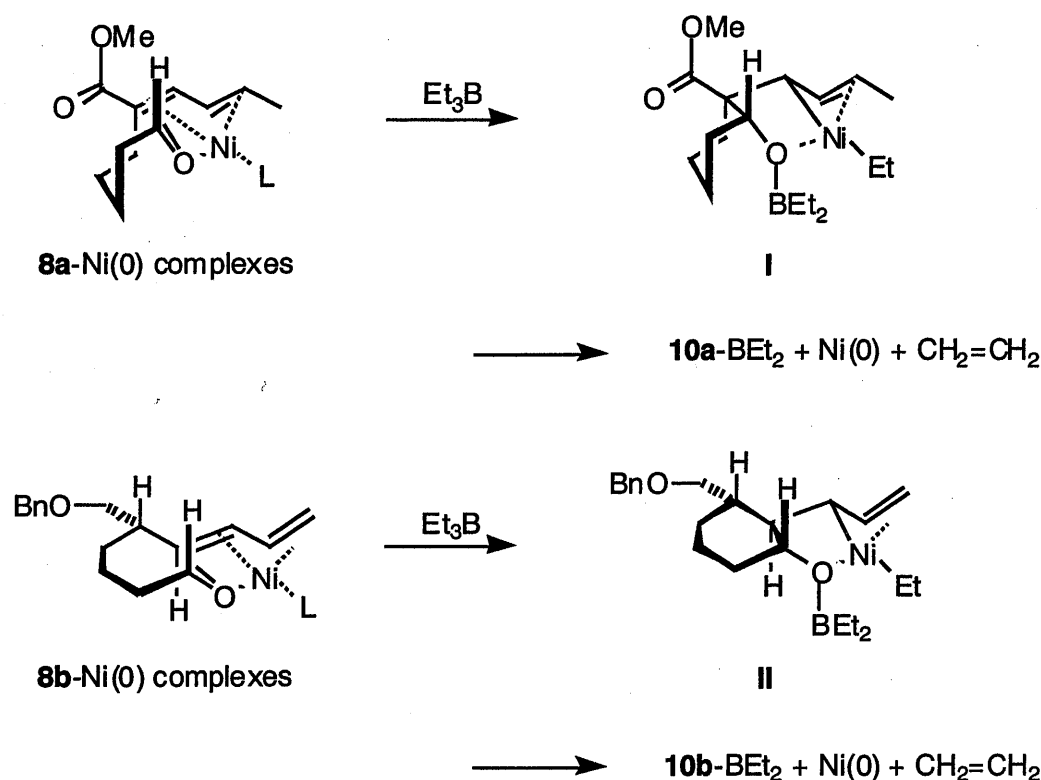
a) **7** or **8** (1 mmol), Et₂Zn (2.4 mmol, 1 M in hexane), Et₃B (2.4 mmol, 1 M in hexane), and Ni(acac)₂ (0.1 mmol) in dry THF (5 ml), under N₂. b) **7c** was recovered in 29 % yield.

反応条件としては、Ni(acac)₂ (0.1 mmol)、 ω -ジエニルアルデヒド(1 mmol)、THF 中窒素雰囲気下、室温で、還元剤として Et₃B あるいは、Et₂Zn (2.4 mmol)を用いた。いずれの反応においても、Et₂Zn を用いると反応が 30 分以内で終結し適度な収率で環化生成物を与える。しかし、用いる基質によって Et₂Zn は還元剤としてだけでなく、アルデヒドに対して求核剤として作用し、エチル化生成物 **11** を与えた (runs 3, 7)。

一方、Et₃B を用いて反応を行うと、反応は遅く長時間を要する。しかし、この場合は、エチル化生成物は、全く得られなかった。よって、環化生成物 **9b**、**10a** の収率の向上が見られた (runs 3, 4 and 7, 8)。 ω -ジエニルアルデヒド **7c** を用いた場合には、還元剤の種類によって大きな違いが生じた。Et₂Zn の場合は、通常通り反応が進行し、環化生成物 **9c** を 66 %の収率で与えた。一方、Et₃B の場合は、原料 **7c** を 29 %回収し、目的とする環化生成物 **9c** は単離収率 27 %でしか得られなかった (runs 5, 6)。これは、おそらくこの反応条件下で、原料である **7c** のジエニルベンゾエートの部分がニッケル 0 価と反応し π -アリルニッケル種を形成するため反応が抑制されるものと思われる。

立体選択性に関しては、Et₃B と Et₂Zn の間に大きな違いは観察されなかった。類似した構造である **7a - c**, **8a** では、オレフィンの Z 体は得られず、2-ブテニル基とヒドロキシル基が *cis* 体である単一のジアステレオマーとして得られた。このタイ

プの反応で興味深いのは、いずれも4級炭素が形成されるにも拘わらず、位置及び立体選択的に反応が進行している点である。また、**9a**, **10a** の環化生成物において観察される立体選択的な4級炭酸エステルの1,2-*anti*な生成は、ベンズアルデヒドとソルビン酸メチルエステルによる分子間ホモアリル化反応の結果と同様のものである (Scheme 2)。



Scheme 3. *cis*- (for **8a**) and *trans*-Selective (for **8b**) Intramolecular Reductive Homoallylation of ω -Dienylaldehydes

生成物の位置及び立体選択性から判断して、反応機構を次のように考えている (Scheme 3)。

まず、 Et_3B によって還元された $\text{Ni}(0)$ が、ジエンとアルデヒド部分へ配位し、**8a**- $\text{Ni}(0)$ complex を形成する。次いで、 $\text{Ni}(0)$ による還元的環化反応が進行し、*cis*-環化し、 Et_3B 上のエチル基が $\text{Ni}(\text{II})$ 上に転位し、 Ni-Et 結合が形成される。^[11] 結果として、8-ethyl-7-oxa-8-nickellabicyclo[4,3]nonane 中間体 **I** を形成すると考えられる。次

いで、Ni-Et 結合の β -ヒドリド脱離とともに Ni-H 結合が形成され、還元的脱離により、生成物である **10a**-BEt₂ が形成され、Ni(0) が再生され、エチレンが放出される。

一方、 ω -ジエニルアルデヒド **8b** は、異なる立体異性体 **10b** (アリル基とヒドロキシル基が互いにトランス配位) を与えた。**10b** の立体選択性の結果は、**8a**-Ni(0) complex が得られる場合と同様の機構で **8b**-Ni(0) complex を経由して、7-oxa-8-nickellabicyclo[4,3]nonane 中間体 **II** を形成すると考えられる。この際、BnOCH₂-基は、立体反発が最小になるように椅子型シクロヘキサン環の quasi-equatorial の位置を占有する。最終的に中間体 **II** から、還元的脱離を経ることで生成物 **10b** を与える。この **8a**-と **8b**-Ni(0) complex の形成において、共通の特徴的な配位形式をとる点が注目に値する。それは、 η^4 -トランソイドのジエンとアルデヒドにおいて、ジエンの内部二重結合とアルデヒド側鎖の α -メチレンが、ほぼ平行に位置しているという点である。

一方、run 11, 12 に示すようにベンゾ骨格を有する **8c** (*E*:*Z* = 4.7:1) は、Et₃B、Et₂Zn いずれを用いた場合においても立体選択性は見られず、原料と環化生成物の立体化学は、相互関係を示さなかった。環化生成物 **10c** は、*cis:trans* = 1:1 の混合物として得られた。また、この反応では、少量ではあるが、副生成物として、アリル化生成物も *cis:trans* = 1:1 の混合物で得られた。

結論として、ニッケル触媒による ω -ジエニルアルデヒドの還元的分子内ホモアリル化反応は、Et₃B もしくは Et₂Zn を用いることによって、位置及び立体選択的に良好な収率で 2-アリルシクロペンタノール及び、シクロヘキサノールを与えることを見出した。また、本反応では、市販のニッケルと Et₃B もしくは Et₂Zn を用いることで、温和な条件で進行し、ホスフィンや窒素化合物などの配位子の添加を必要としないなどの利点がある。

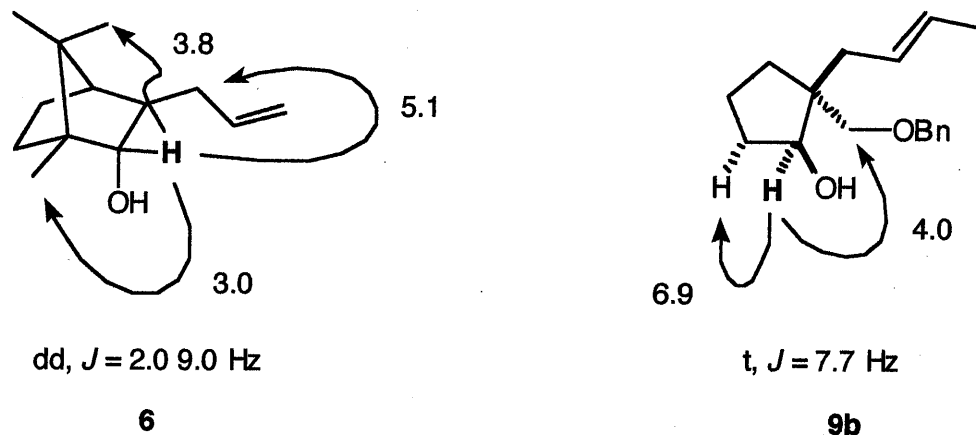
医薬品や農薬をはじめ生理活性を示す物質を合成する場合、高度に位置及び立体選択的に制御された炭素 - 炭素結合形成反応は、重要な合成手段のひとつである。天然物などの生理活性を示すものには、5 員環や 6 員環を有するものが多く、今回

開発した分子内のホモアリル化反応は、医薬品や天然物をはじめとする生理活性物質の新規合成法として今後、応用が期待される。

構造決定

生成物 **6**, **9b**, **10a** は NOE によって構造決定を行った。

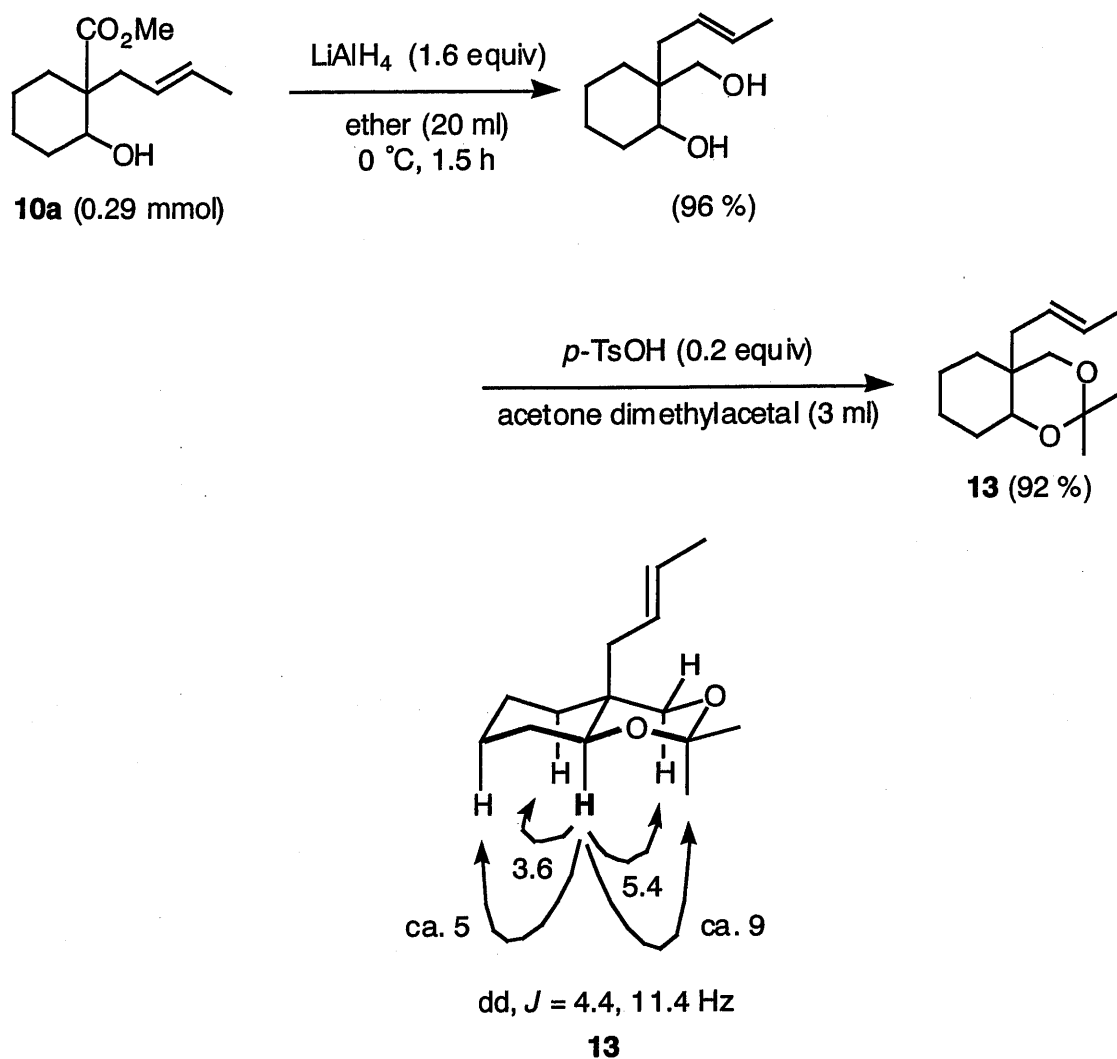
Figure 1. NOE data (% increment) and the Coupling Patterns for the Boldface Proton of **6**, **9b**



生成物 **6**, **9b** に関しては、それぞれ太字で示すメチンプロトンに磁場を照射して NOE を観察した。化合物 **6** では、それぞれ橋頭位のメチル基及び *gem*-メチル基の一方とアリル基のメチレンプロトンにそれぞれ 3.0、3.8、5.1 % の NOE が観測された。よって、ヒドロキシル基とアリル基の立体は *trans*-であるとともに 2-endo-hydroxy, 3-exo-allylbicyclo[2.2.1]heptane 骨格であると決定した。

化合物 **9b** では、シクロペンタン環上のプロトンと BnCH_2O -基のメチレンプロトンにそれぞれ、6.9、4.0 % の NOE が観測された。よって、2-*trans*-ブテニル基と水酸基の立体は *cis*-であると決定した。

Figure 2. NOE data (% increment) and the Coupling Patterns for the Boldface Proton of **13**



また、環化生成物 **10a** は、2 段階の誘導を行い、化合物 **13** へと変換して構造決定を行った。すなわち、生成物 **10a** を LiAlH_4 で還元してジオールとして、 $p\text{-TsOH}$ 、アセトンジメチルアセタールで処理することによって化合物 **13** へと変換した。得られた化合物 **13** の太字で示すメチンプロトンに磁場を照射することによって NOE を観察した。Figure 2.に示すような NOE が観測されたことから、環化生成物 **10a** の trans -2-ブテニル基と水酸基は、 cis -であると決定した。

Experimental Section

Unless otherwise specified, short-path (bulb-to-bulb) distillations were carried out in Kugelrohr apparatus. In these cases, boiling points are meant to refer to the oven temperature. Microanalysis performed by the Microanalysis Centers of Nagasaki University. Analysis agreed with the calculated values within $\pm 0.4\%$. High-resolution mass spectra were measured with JEOL JMS-DX303. Infrared spectra were measured with a JASCO A-100 and SHIMADZU FTIR-8700 infrared spectrophotometer. ^1H magnetic resonance spectra were determined either at 400 MHz on a JEOL-GX400 instrument with tetramethylsilane as an internal standard. ^{13}C NMR spectra were determined at 100 MHz on a JEOL-GX 400 instrument with tetramethylsilane as an internal standard. Chemical shift values were given in ppm downfield from an internal standard.

Solvents and Reagents: Tetrahydrofuran was dried and distilled from benzophenone and sodium immediately prior to use under nitrogen atmosphere. Various kinds of compounds distilled commercial chemical reagent, and it was used. Diethyl zinc (1.0 M in hexane solution, KANTO CHEMICAL), Et_3B (1.0 M in hexane solution, KANTO CHEMICAL), used commercial chemical reagent. $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (Aldrich) used commercial chemical reagent. WAKOgel C-300 was used for column chromatography.

Synthesis of *tert*-Butyl-(iodo-alkoxy)-dimethyl-silane (1): *Step 1:* To a homogeneous solution of 4-chloro-1-butanol (50 mmol, 5.4 g) in CH_2Cl_2 (60 ml) was added triethylamine (60 mmol, 8.4 ml), and *tert*-butyldimethylchlorosilane (60 mmol, 9.0 g) at 0°C , and then added DMAP (1.5 mmol, 183.3 mg) at same temperature, and the mixture was stirred at the room temperature for 12 h. To the reaction mixture was added water, and extracted with hexane (50 ml x 3). The organic layer was washed with saturated NaHCO_3 and with brine,

and dried over MgSO_4 and concentrated in vacuo. The organic residue was purified by silica gel column chromatography (hexane/ethyl acetate 64:1) to give *tert*-Butyl-(4-chlorobutoxy)-dimethyl-silane (9.0 g, 80 %), *tert*-Butyl-(5-chloro-pentyloxy)-dimethyl-silane (9.1 g, 80 %) are provided with an each similar method.

Step 2: To a solution of NaI (144 mmol, 21.6 g) in acetone (100 ml) was added K_2CO_3 (10.0 g, 72 mmol), and *tert*-butyl-(3-chloro-propoxy)-dimethyl-silane (8 g, 36 mmol) at 0 °C. This reaction mixture shaded the light, and reflux for five days, and the mixture diluted with ether. The inorganic salt filtered Celite, and it was concentrated to a one-third, and the extracted with ether (50 ml x 3). The organic layer was washed with 10 %- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and with brine, and dried over MgSO_4 and concentrated in vacuo. The organic residue was purified by silica gel column chromatography (hexane/ethyl acetate 64:1) to give *tert*-Butyl-(4-iodo-butoxy)-dimethyl-silane **1a** (9.0 g, 80 %), *tert*-Butyl-(5-iodo-pentyloxy)-dimethyl-silane **1b** (12.0 g, 96 %) are provided with an each similar method

Synthesis of 2-[(*tert*-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-alkyl]-hexa-2,4-dienoic acid methyl ester: The flask is charged with 25 ml of dry THF under nitrogen atmosphere. Freshly distilled diisopropylamine (3.7 ml, 26.4 mmol) is added via a syringe and the solution cooled to -78 °C in a dry-ice-2-propanol bath. *n*-Buthyllithium (16.1 ml of a 15 %-hexane, 26.4 mmol) is added and the solution stirred at -78 °C for 30 min. and then added HMPA (4.6 ml, 26.4 mmol), and the solution stirred at same temperature for 30 min. The methyl sorbate (2.9 g, 23 mmol) in 10 ml of THF was added over period to 30 min., and then mixture was stirred at same temperature for 1 h. The resulting orange solution was added to 8.0 g (25 mmol) of *tert*-butyl-(4-iodo-butoxy)-dimethyl-silane (**1a**) in THF (20 ml) at 0 °C (cannula process). The dark red solution was stirred for 4 h at room temperature, and 10 % HCl aqueous solution was added to the mixture, and the aqueous layer was concentrated to a one-third, and then the residue was extracted with ether (50 ml x 3). The

organic layer combined and was washed with aqueous 10 %-Na₂S₂O₃ solution and brine, and dried over MgSO₄, and then concentrated in vacuo. The oily residue was purified by silica gel column chromatography (hexane/ether = 64:1) to give **2a** and **3a**: 6.05 g; [**2a**: (46 %), **3a**: (27 %)]. **2b** and **3b**: 6.05 g; [**2b**: (22 %), **3b**: (43 %)] are provided with an each similar method.

Deconjugation of Diene ester: The flask is charged with 20 ml of dry THF under nitrogen atmosphere. Freshly distilled diisopropylamine (3.6 ml, 25.4 mmol) is added via a syringe and the solution cooled to -78 °C in a dry-ice-2-propanol bath. *n*-Buthyllithium (15.5 ml of a 15 %-hexane, 25.4 mmol) is added and the solution stirred at -78 °C for 30 min. and then added HMPA (4.4 ml, 25.4 mmol), and the solution stirred at same temperature for 30 min. The dienyl ester (**2a:3a** = 4:1) (5.55 g; **2a**; 12.7 mmol) in 10 ml of THF was added over period to 30 min., and then mixture was stirred at same temperature for 1 h. The reaction mixture poured into 150 ml of 2 %-AcOH, and the mixture was extracted with ether (50 ml x 3), and then washed with brine, and then dried over MgSO₄, and then concentrated in vacuo. The oily residue was purified by silica gel column chromatography (hexane/ether = 64:1) to give **2a'** and **3a**: 3.09 g; [**2a'**: (91 %), **3a**: (95 %)]

Synthesis of 2-(4-Oxo-butyl)-hexa-2,4-dienoic acid methyl ester (7a): Step 1: A solution of **2b** and **3b** (2.02 g, **2b**; 3.35 mmol, **3b**; 1.94 mmol) in THF (10 ml) was treated with TBAF (21.6 ml of 1 M in THF, 21.6 mmol) at 0 °C, 3 h. To the mixture was sat. NH₄Cl aqueous solution, and the aqueous layer was extracted with ether. The organic layer was washed with brine, and dried over MgSO₄, and then concentrated in vacuo. The oily residue was purified by silica gel column chromatography (hexane/ether = 4:1) to give 2-(4-Hydroxy-butyl)-hexa-2,4-dienoic acid methyl ester (614.4 mg, 93 %) and 2,2-Bis-(4-hydroxy-butyl)-hexa-3,5-dienoic acid methyl ester (396.5 mg, 76 %).

Step 2: To a solution of 2-(4-Hydroxy-butyl)-hexa-2,4-dienoic acid methyl ester (600 mg, 3.03 mmol) in CH_2Cl_2 (50 ml) were added MS-4A (8 g) and PCC (1.94 g, 9.1 mmol) at 0°C, and the mixture was stirred at the same temperature for 3 h. The mixture was filtered through a column of Florisil, and the column was eluted with ether. The filtrate was concentrated in vacuo, and the residue was purified by silica gel column chromatography (hexane/ether = 64:1) to give **7a** (365.1 mg, 62 %).

Compound Data of 7a: IR (neat) ν 3030 (w), 2940 (m), 2710 (w), 1720 (s), 1700 (s), 1640 (m), 1425 (m), 1230 (s), 1100 (m), 960 (m) cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 1.78 (quint, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.89 (dd, $J = 1.4, 6.6$ Hz, 3 H), 2.43 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 2.46 (dt, $J = 1.4, 7.3$ Hz, 2 H), 3.75 (s, 3 H), 6.14 (dq, $J = 14.4, 6.6$ Hz, 1 H), 6.35 (ddq, $J = 11.5, 14.4, 1.4$ Hz, 1 H), 7.20 (d, $J = 11.5$ Hz, 1 H), 9.78 (t, $J = 1.4$ Hz, 1 H).

Synthesus of 5-Benzyloxymethyl-nona-5,7-dienal (7b): Step 1: To a suspension of LiAlH_4 (683 mg, 18 mmol) in ether (20 ml) was added a solution of **2b** and **3b** (1.70 g, **2b**; 2.84 mmol, **3b**; 1.64 mmol) in ether (10ml) at 0°C, and the mixture was stirred at same temperature for 30 min. To the mixture were successively added H_2O (1 ml), 15 % NaOH aqueous solution (1 ml), and H_2O (3 ml), and the mixture was stirred at room temperature for 30 min. The mixture was filtered through a pad of Celite, and the filtrate was concentrated in vacuo. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexane/ether = 16:1) to give 2-[4-(*tert*-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-butyl]-hexa-2,4-dien-1-ol (768.1 mg, 95 %) and 2,2-Bis-[4-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-butyl]-hexa-3,5-dien-1-ol (536.6 mg, 70 %).

Step 2: To a suspension of NaH (60 % duspension material oil, 140.6 g, 5.4 mmol) in DMF (15 ml) was added a solution of the 2-[4-(*tert*-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-butyl]-hexa-2,4-dien-1-ol and 2,2-Bis-[4-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-butyl]-hexa-3,5-dien-1-ol (832.9 mg, 2.9 mmol; 14.6:1) in DMF (10 ml) at 0 °C, and the mixture was stirred at 0 °C

for 30 min. To the mixture was added benzyl bromide (0.7 ml, 5.8 mmol), and the mixture was stirred at 0 °C for 3 h. To the mixture added was sat. NH_4Cl aqueous solution, and the aqueous layer were extracted with ether. The organic layer was washed with H_2O and brine, and dried over MgSO_4 , and then concentrated in vacuo. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexane/ether = 32:1) to give (5-Benzyloxymethyl-nona-5,7-dienyloxy)-*tert*-butyl-dimethyl-silane (85 %), {2,2-Bis-[4-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-butyl]-hexa-3,5-dienyloxymethyl}-benzene (77 %), total 913.6 mg.

Step 3: In a similar manner, a material, which was obtained from the reaction of (5-Benzyloxymethyl-nona-5,7-dienyloxy)-*tert*-butyl-dimethyl-silane and {2,2-Bis-[4-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-butyl]-hexa-3,5-dienyloxymethyl}-benzene (913.6 mg, 2.4 mmol) and TBAF (9.6 ml of 1 M in THF, 9.6 mmol) at 0 °C, 3 h, was purified by silica gel column chromatography (hexane/ether = 4:1) to give 5-Benzyloxymethyl-nona-5,7-dien-1-ol (535.0 mg, 92 %), 5-Benzyloxymethyl-5-buta-1,3-dienyl-nonane-1,9-diol (40.6 mg, 90 %).

Step 4: In a similar manner, a material, which was obtained from oxidation from 5-Benzyloxymethyl-nona-5,7-dien-1-ol (920.7 mg, 3.7 mmol) with PCC (2.00 g, 11.1 mmol) in the presence of MS-4A (9.9 g) in CH_2Cl_2 (60 ml) at 0 °C for 3 h, was purified by silica gel column chromatography (hexane/ether = 64:1) to give **7b** (277.5 mg, 55 %).

Compound Data of **7b**: IR (neat film) ν 3000 (w), 2900 (m), 2840 (m), 2690 (w), 1710 (s), 1440 (m), 1050 (m), 950 (m) cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 M Hz) δ 1.76 (quint, J = 7.3 Hz, 2H), 1.80 (dd, J = 6.7, 1.5 Hz, 3 H), 2.26 (t, J = 7.3 Hz, 2 H), 2.44 (dt, J = 1.5, 7.3 Hz, 2 H), 3.96 (s, 2 H), 4.46 (s, 2 H), 5.74 (dq, J = 13.6, 6.7 Hz, 1 H), 6.07 (d, J = 10.6 Hz, 1 H), 6.25 (ddq, J = 10.6, 13.6, 1.5 Hz, 1 H), 7.30 – 7.34 (m, 5 H), 9.78 (t, J = 1.5 Hz, 1 H).

Synthesis of Benzoic acid 2-(4-oxo-butyl)-hexa-2,4-dienyl ester (7c): *Step 1:* To a

solution of 2-[4-(*tert*-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-butyl]-hexa-2,4-dien-1-ol and 2,2-Bis-[4-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-butyl]-hexa-3,5-dien-1-ol (1.34 g, 4.3 mmol; 6.2:1) in THF (15 ml) were added triethylamine (0.90 ml, 6.5 mmol) and benzoyl chloride (0.75 ml, 6.5 mmol), and DMAP (53.5 mg, 0.43 mmol) at 0°C, and mixture was stirred at room temperature for 2 h. To the mixture was added sat. NH_4Cl aqueous solution, and the aqueous layer were extracted with ether. The organic layer was washed with sat. NaHCO_3 aqueous solution and brine, and dried over MgSO_4 , and then concentrated in vacuo. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexane/ether = 32:1) to give Benzoic acid 2-[4-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-butyl]-hexa-2,4-dienyl ester (1.3 g, 94 %) and 2,2-Bis-[4-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-butyl]-hexa-3,5-dien-1-ol was recovered in 147 mg.

Step 2: In a similar manner, a material, which was obtained from the reaction of Benzoic acid 2-[4-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-butyl]-hexa-2,4-dienyl ester (1.32 g, 3.4 mmol) and TBAF (13.6 ml of 1 M in THF, 13.6 mmol) at 0 °C, 3 h, was purified by silica gel column chromatography (hexane/ether = 4:1) to give Benzoic acid 2-(4-hydroxy-butyl)-hexa-2,4-dienyl ester (904.4 mg, 97 %).

Step 3: In a similar manner, a material, which was obtained from oxidation from Benzoic acid 2-(4-hydroxy-butyl)-hexa-2,4-dienyl ester (878.8 mg, 3.2 mmol) with PCC (2.05 g, 9.6 mmol) in the presence of MS-4A (8.5 g) in CH_2Cl_2 (55 ml) at 0 °C for 3 h, was purified by silica gel column chromatography (hexane/ether = 8:1) to give **7c** (594.2 mg, 68 %).

Compound data of **7c**: IR (neat film) ν 3030 (m), 2940 (m), 2720 (w), 1720 (s), 1445 (s), 1260 (s), 1100 (s), 960 (s) cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 M Hz) δ 1.81 (dd, J = 6.8, 1.4 Hz, 3H), 1.86 (quint, J = 7.4 Hz, 2 H), 2.31 (t, J = 7.4 Hz, 2 H), 2.48 (dt, J = 1.5, 7.4 Hz, 2 H), 4.79 (s, 2 H), 5.81 (dq, J = 13.4, 6.8 Hz, 1 H), 6.18 (d, J = 11.0 Hz, 1 H), 7.20 (ddq, J = 11.0, 13.4, 1.4 Hz, 1 H), 9.78 (t, J = 1.5 Hz, 1 H).

Synthesis of 2-(5-Oxo-pentyl)-hexa-2,4-dienoic acid methyl ester (8a): *Step 1:* In a similar manner, a mixture material, which was obtained from the reaction of **2c** and **3c** (4.03 g, **2c**: 3.17 mmol, **3c**: 5.67 mmol) and TBAF (35.4 ml of 1 M in THF, 35.4 mmol) at 0 °C, 3 h, was purified by silica gel column chromatography (hexane/ether = 4:1) to give 2-(5-Hydroxy-pentyl)-hexa-2,4-dienoic acid methyl ester (636.9 mg, 95 %) and 2,2-Bis-(5-hydroxy-pentyl)-hexa-3,5-dienoic acid methyl ester (1.50 g, 89 %).

Step 2: In a similar manner, a material, which was obtained from oxidation of Benzoic acid 2-(5-Hydroxy-pentyl)-hexa-2,4-dienoic acid methyl ester (683.3 mg, 3.2 mmol) with PCC (2.05 g, 9.6 mmol) in the presence of MS-4A (8.4 g) in CH_2Cl_2 (60 ml) at 0 °C for 3 h, was purified by silica gel column chromatography (hexane/ether = 64:1) to give **8a** (367.7 mg, 54 %).

Compound data of **8a**: IR (neat film) ν 3030 (w), 2950 (m), 2860 (w), 2720 (w), 1730 (s), 1710 (s), 1650 (m), 1435 (m), 1235 (s), 1160 (m), 1010 (m), 970 (m) cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 M Hz) δ 1.43 – 1.50 (m, 2 H), 1.66 (quint, J = 7.5 Hz, 2 H), 1.88 (dd, J = 6.7, 1.6 Hz, 3 H), 2.41 (t, J = 7.5 Hz, 2 H), 2.45 (dt, J = 1.8, 7.5 Hz, 2 H), 3.74 (s, 3 H), 6.12 (dq, J = 14.1, 6.7 Hz, 1 H), 6.34 (ddq, J = 14.1, 11.3, 1.6 Hz, 1 H), 7.17 (d, J = 11.3 Hz, 1 H), 9.76 (t, J = 1.8 Hz, 1 H).

Synthesis of 5-Benzyloxymethyl-nona-6,8-dienal (8b): *Step 1:* In a similar manner, a material, which was obtained from reduction of **2b'** and **3b** (4.52 g, **2b'**: 10.53 mmol, **3b**: 2.46 mmol) with LiAlH_4 (1.06 g, 28 mmol) in ether (80 ml), was purified by silica gel column chromatography (hexane/ether = 8:1) to give 2-[4-(*tert*-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-butyl]-hexa-3,5-dien-1-ol (3.27 g, 92 %) and 2,2-Bis-[4-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-butyl]-hexa-3,5-dien-1-ol (1.03 g, 93 %).

Step 2: To a suspension of NaH (60 % dispersion material oil, 720 mg, 17.3 mmol) in DMF (30 ml) was added a solution of the 2-[4-(*tert*-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-butyl]-

hexa-3,5-dien-1-ol and 2,2-Bis-[4-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-butyl]-hexa-3,5-dien-1-ol (total 2.06 g, 6.2 mmol and 0.7 mmol) in DMF (10 ml) at 0 °C, and the mixture was stirred at 0 °C for 30 min. To the mixture was added benzyl bromide (2.05 ml, 17.3 mmol), and the mixture was stirred at 0 °C for 3 h. To the mixture added was sat. NH₄Cl aqueous solution, and the aqueous layer were extracted with ether. The organic layer was washed with H₂O and brine, and dried over MgSO₄, and then concentrated in vacuo. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexane/ether = 32:1) to give (5-Benzyloxymethyl-nona-6,8-dienyloxy)-*tert*-butyl-dimethyl-silane (93 %) and {2,2-Bis-[4-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-butyl]-hexa-3,5-dienyloxymethyl}-benzene (63 %) in total 3.02 g..

Step 3: In a similar manner, a material, which was obtained from the reaction of (5-Benzyloxymethyl-nona-6,8-dienyloxy)-*tert*-butyl-dimethyl-silane and {2,2-Bis-[4-(*tert*-butyl-dimethyl-silanyloxy)-butyl]-hexa-3,5-dienyloxymethyl}-benzene (3.02 g, 6.2 mmol and 0.5 mmol) and TBAF (ml of 1 M in THF, mmol) at 0 °C, 3 h, was purified by silica gel column chromatography (hexane/ether = 64:1) to give 5-Benzyloxymethyl-nona-6,8-dien-1-ol (1.43 g, 95 %).and 5-Benzyloxymethyl-nona-6,8-dien-1-ol (139.1 mg, 93 %).

Step 4: To a cold (-78 °C), stirred solution of oxaryl chloride (0.72 ml, 8.3 mmol) in CH₂Cl₂ (15 ml) was added the solution of DMSO (1.2 ml, 16.6 mmol) in 2 ml CH₂Cl₂ dropwise. The reaction mixture was stirred for 10 min., then the solution of the 5-Benzyloxymethyl-nona-6,8-dien-1-ol (1.42 g, 5.47 mmol) in 5 ml CH₂Cl₂ was added. The reaction mixture was stirred for 30 min. at -78 °C, and then triethylamine (3.8 ml, 27.5 mmol) was added. The resultant yellowish solution was warmed up to room temperature and diluted with 150 ml 1:1 hexane:ether. The organic layer was washed with H₂O, 1N HCl, sat. NaHCO₃ aqueous solution, brine and dried over MgSO₄, and then concentrated in vacuo. The residue was purified by silica gel column chromatography (hexane/ether = 64:1) to give **8b** (1.28 g, 91 %).

Compound Data: see References [8b].

Synthesis of 2-Hepta-3,5-dienyl-benzaldehyde (5c): see References [7].

General Procedures: (Table 1, runs 1 and 2): To a homogeneous solution of $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (25.7 mg, 0.1 mmol) and 4a (196.2 mg, 1.0 mmol) in dry THF (5 ml) was added diethylzinc (2.4 ml, 1M in hexane, run 1) or triethylborane (2.4 ml, 1 M in hexane, run 2). The mixture was stirred at room temperature for 15 min under N_2 and then poured onto an ice / 2 M HCl mixture. The mixture was extracted twice with EtOAc and the combined organic phase was washed with sat. NaHCO_3 and with brine and then was dried over MgSO_4 and concentrated in vacuo. The colorless residue was subjected to flash column chromatography over silica gel (hexane:ethyl acetate 8:1) to give *trans*-2-(*trans*-2-butenyl)-2-methoxycarbonylcyclopentanol (**9a**) in 72 % yield (142.8 mg) for run 1 and 67% yield for run 2.

(2S)-Hydroxy-(3R)-(2-propenyl)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptane (6): IR (neat film) ν 3390 (m), 1370 (m), 1280 (w), 1140 (w), 1030 (s), 970 (m), 790 (w), 750 (w) cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 M Hz) δ 0.84 (s, 3 H), 0.89 (s, 3 H), 0.90 (s, 3 H), 1.16 (m, 1 H), 1.45 – 1.50 (m, 3 H), 1.59 (s, 1 H), 1.81 (dd, $J = 13.9, 7.5$ Hz, 1 H), 2.02 (m, 1 H), 2.25 – 2.33 (m, 2 H), 3.95 (dd, $J = 9.2, 2.0$ Hz, 1 H), 4.99 (dm, $J = 10.3$ Hz, 1 H), 5.08 (dq, $J = 17.1, 1.8$ Hz, 1 H), 5.86 (ddt, $J = 17.1, 10.3, 6.2$ Hz, 1 H); High-resolution MS, Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$: 194.1671. Found m/e (relative intensity): 194.1646 (M^+ , 44), 152 (24), 110 (24), 109 (24), 107 (22), 95 (100).

***trans*-2-(*trans*-2-Butenyl)-2-methoxycarbonyl cyclopentanol (9a):** IR (neat film) ν 3447 (m), 2953 (s), 2853 (m), 1724 (s), 1437 (s), 1204 (s), 1076 (s), 968 (s), 669 (w) cm^{-1} ; ^1H

NMR (CDCl_3 , 400 M Hz) δ 1.55 – 1.76 (m, 4 H), 1.65 (br dd, J = 6.3, 1.1 Hz, 3 H), 1.95 – 2.08 (m, 2 H), 2.04 (br d, J = 2.6 Hz, 1 H), 2.21 (br dd, J = 14.2, 7.2 Hz, 1 H), 2.52 (br dd, J = 14.2, 7.2 Hz, 1 H), 3.68 (s, 3 H), 4.33 (dt, J = 2.6, 3.7 Hz, 1 H), 5.35 (dtq, J = 15.0, 7.2, 1.1 Hz, 1 H), 5.50 (ddq, J = 1.1, 15.0, 6.2 Hz, 1 H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 M Hz) δ 18.0, 19.8, 31.1, 32.0, 35.0, 51.8, 57.4, 77.1, 126.9, 128.1, 177.0; High-resolution MS, Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3$: 198.1256. Found m/e (relative intensity): 198.1277 (M^+ , 100), 180 (43), 143 (45), 126 (64), 125 (78); Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$: C, 66.64; H, 9.15, Found: C, 66.74; H, 9.19.

***trans*-2-(Benzyloxymethyl)-2-(*trans*-2-butenyl)cyclopentanol (9b):** IR (neat film) ν 3447 (m), 3026 (m), 1452 (s), 1076 (s), 978 (s) cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 M Hz) δ 1.15 – 1.29 (m, 1 H), 1.46 – 1.76 (m, 4 H), 1.65 (dd, J = 6.3, 1.3 Hz, 3 H), 1.94 – 2.01 (m, 1 H), 1.98 (dd, J = 14.3, 7.2 Hz, 1 H), 2.39 (dd, J = 14.3, 7.2 Hz, 1 H), 3.13 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 3.47 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 4.05 (t, J = 7.7 Hz, 1 H), 4.47 (d, J = 12.1 Hz, 1 H), 4.51 (d, J = 12.1 Hz, 1 H), 5.40 (dtq, J = 15.0, 7.2, 1.3 Hz, 1 H), 5.49 (dq, J = 15.0, 6.0 Hz, 1 H), 7.28 – 7.37 (m, 5 H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 M Hz) δ 18.1, 19.6, 30.5, 31.6, 31.8, 48.3, 73.5, 76.5, 80.0, 127.6, 127.7, 128.4, 138.4; High-resolution MS, Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$: 260.1776. Found m/e (relative intensity): 260.1789 (M^+ , 100), 259 (7), 242 (8), 169 (6), 136 (34), 121 (52); Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C, 78.42; H, 9.29, Found: C, 78.55; H, 9.48.

***trans*-2-(Benzoxymethyl)-2-(*trans*-2-butenyl)cyclopentanol (9c):** IR (neat film) ν 3445 (s), 1705 (s), 1653 (w), 1603 (m), 1026 (s), 940 (m), 710 (s) cm^{-1} ; ^1H NMR (C_6D_6 , 400 M Hz) δ 1.28 – 1.40 (m, 3 H), 1.45 – 1.65 (m, 3 H), 1.54 (br d, J = 5.9 Hz, 3 H), 1.76 – 1.84 (m, 1 H), 2.23 (dd, J = 14.2, 6.9 Hz, 1 H), 2.44 (dd, J = 14.2, 6.9 Hz, 1 H), 3.84 (t, J = 5.9 Hz, 1 H), 4.07 (d, J = 11.2 Hz, 1 H), 4.21 (d, J = 11.2 Hz, 1 H), 5.43 (dq, J = 15.0, 5.9 Hz, 1 H), 5.52 (br dt, J = 15.0, 6.9 Hz, 1 H), 7.05 – 7.18 (m, 3 H), 8.17 – 8.23 (m, 2 H); ^{13}C NMR (C_6D_6 , 100 M Hz) δ 18.1, 20.0, 31.2, 33.0, 33.8, 48.8, 68.7, 77.5, 127.2, 127.4, 128.1, 128.5,

129.6, 133.0, 166.7; High-resolution MS, Calcd for $C_{17}H_{22}O_3 - OH$: 257.15422. Found m/e (relative intensity): 257.1564 ($M^+ - OH$, 1), 153 (6), 152 (58), 151 (2), 105 (100); Anal. Calcd for $C_{17}H_{22}O_3$: C, 74.42; H, 8.08, Found: C, 74.72; H, 8.31.

***trans*-2-(*trans*-2-Butenyl)-2-(methoxycarbonyl)cyclohexanol (10a):** IR (neat film) ν 3506 (s), 3020 (m), 1728 (s), 1146 (s), 968 (s) cm^{-1} ; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 M Hz) δ 1.26 – 1.42 (m, 3 H), 1.52 – 1.82 (m, 5 H), 1.64 (br dd, $J = 6.2, 1.3$ Hz, 3 H), 2.26 (dd, $J = 14.3, 7.1$ Hz, 1 H), 2.50 (dd, $J = 14.2, 7.1$ Hz, 1 H), 2.98 (br s, 1 H), 3.69 (s, 3 H), 3.95 (dt, $J = 8.4, 3.5$ Hz, 1 H), 5.35 (dtq, $J = 15.2, 1.3, 6.2$ Hz, 1 H), 5.48 (ddq, $J = 15.2, 6.2, 1.3$ Hz, 1 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 M Hz) δ 18.0, 21.3, 22.4, 29.4, 29.6, 34.3, 51.4, 51.6, 71.4, 126.3, 128.2, 177.2; High-resolution MS, calcd for $C_{12}H_{20}O_3$: 212.1412. Found m/e (relative intensity): 212.1443 (M^+ , 60), 194 (48), 153 (11), 140 (21), 139 (5), 136 (11), 135 (100); Anal. Calcd for $C_{12}H_{20}O_3$: C, 67.89; H, 9.50, Found: C, 68.07; H, 9.50.

***trans,trans*-3-(Benzyloxymethyl)-2-(2-propenyl)cyclohexanol (10b):** IR (neat film) ν 3506 (s), 3020 (m), 1728 (s), 1146 (s), 968 (s) cm^{-1} ; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 M Hz) δ 1.20 – 1.54 (m, 5 H), 1.62 (d, $J = 4.8$ Hz, 1 H), 1.74 – 1.82 (m, 2 H), 1.93 – 1.98 (m, 1 H), 2.17 – 2.24 (m, 1 H, coalescing to br dd $J = 4.6, 14.1$ Hz by irradiation at 5.85), 2.48 – 2.54 (m, 1 H, coalescing to br dd $J = 3.9, 14.1$ Hz by irradiation at 5.85), 3.42 – 3.45 (m, 1 H), 3.41 (dd, $J = 6.0, 9.2$ Hz, 1 H), 3.53 (dd, $J = 3.3, 9.2$ Hz, 1 H), 4.47 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 H), 4.52 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 H), 5.02 (br d, $J = 10.0$ Hz, 1 H), 5.07 (br d, $J = 17.0$ Hz, 1 H), 5.88 (ddt, $J = 10.0, 17.0, 7.3$ Hz, 1 H), 7.27 – 7.37 (m, 5 H); 1H NMR (C_6D_6 , 400 M Hz) δ 1.00 – 1.44 (m, 5 H), 1.55 – 1.59 (m, 1 H), 1.71 – 1.75 (m, 2 H), 2.20 – 2.80 (m, 1 H, coalescing to dd $J = 3.4, 14.2$ Hz by irradiation at 5.88), 2.58 – 2.65 (m, 1 H, coalescing to dd $J = 3.4, 14.2$ Hz by irradiation at 5.88), 3.20 (m, 1 H), 3.27 (dd, $J = 5.5, 9.3$ Hz, 1 H), 3.33 (dd, $J = 2.8, 9.3$ Hz, 1 H), 4.28 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 H), 4.32 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 H), 5.03 (br dd, $J = 2.8, 9.9$ Hz,

1 H), 5.08 (br dd, $J = 2.8, 17.4$ Hz, 1 H), 5.88 (ddt, $J = 9.9, 17.4, 7.3$ Hz, 1 H), 7.08 – 7.30 (m, 5 H); ^{13}C NMR (C_6D_6 , 100 M Hz) δ 23.4, 29.8, 32.5, 35.3, 39.3, 45.8, 72.4, 72.9, 73.1, 116.5, 127.5, 128.3, 136.3, 138.7; High-resolution MS, Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$: 260.1776. Found m/e (relative intensity): 260.1776 (M^+ , 7), 242, (17), 169 (11), 121 (7), 91 (100); Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C, 67.89; H, 9.50, Found: C, 68.07; H, 9.50.

13-(Benzyloxymethyl)-2-(2-propenyl)cyclohexanol (10b'): IR (neat film) ν 3443 (m), 3065 (m), 3030 (m), 2858 (s), 2789 (w), 1638 (m), 1497 (m), 1454 (s), 1204 (m), 1070 (s), 997 (s), 974 (m) cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 M Hz) δ 1.24 – 1.39 (m, 2 H), 1.40 – 1.56 (m, 3 H), 1.60 – 1.71 (m, 1 H), 1.76 – 1.84 (m, 2 H), 2.04 – 2.15 (m, 1 H, coalescing to br dd $J = 9.5, 13.7$ Hz by irradiation at 5.85), 2.24 – 2.31 (m, 1 H, coalescing to br dd $J = 4.8, 13.7$ Hz by irradiation at 5.85), 3.42 (dd, $J = 5.1, 9.1$ Hz, 1 H), 3.45 (dd, $J = 3.5, 9.1$ Hz, 1 H), 3.98 (brs, 1 H), 4.46 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 H), 4.51 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 H), 5.02 (br d, $J = 10.2$ Hz, 1 H), 5.08 (br d, $J = 17.1$ Hz, 1 H), 5.88 (dddd, $J = 6.5, 8.2, 10.2, 17.1$ Hz, 1 H), 7.26 – 7.36 (m, 5 H); ^1H NMR (C_6D_6 , 400 M Hz) δ 1.17 – 1.48 (m, 4 H), 1.55 – 1.63 (m, 1 H), 1.68 – 1.86 (m, 3 H), 2.09 – 2.17 (m, 1 H, coalescing to dd $J = 3.4, 14.2$ Hz by irradiation at 5.88), 2.22 – 2.28 (m, 1 H, coalescing to dd $J = 3.4, 14.2$ Hz by irradiation at 5.88), 3.20 (m, 1 H), 3.24 (dd, $J = 3.7, 9.2$ Hz, 1 H), 3.28 (dd, $J = 5.1, 9.2$ Hz, 1 H), 3.77 (br s, 1 H), 4.26 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 H), 4.31 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 H), 5.00 (br dd, $J = 2.3, 9.8$ Hz, 1 H), 5.05 (br dd, $J = 2.3, 17.5$ Hz, 1 H), 5.81 (ddd, $J = 6.5, 8.1, 9.8, 17.5$ Hz, 1 H), 7.08 – 7.31 (m, 5 H); ^{13}C NMR (C_6D_6 , 100 M Hz) δ 19.8, 29.6, 30.9, 33.0, 34.0, 36.5, 42.7, 68.1, 73.1, 116.0, 127.5, 128.3, 137.9, 138.9; High-resolution MS, Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$: 260.1776. Found m/e (relative intensity): 260.1757 (M^+ , 9), 242 (5), 169 (22), 121 (85), 91 (100).

cis-, and trans-2,3-Benzo-6-(trans-2-butenyl)cyclohexanol (cis-, and trans-10c): IR (neat film) ν 3350 (m), 1030 (s), 990 (m) cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 M Hz) δ 1.48 – 1.84 (m, 2

H, *cis* and *trans*), 1.63 (d, $J = 7.2$ Hz, 3 H, *trans*), 1.69 (d, $J = 7.0$ Hz, 1 H, *trans*), 1.71 (d, $J = 7.2$ Hz, 3 H, *cis*), 1.97 – 2.15 (m, 2 H, *cis* and *trans*), 2.28 – 2.44 (m, 1 H, *cis* and *trans*), 2.73 – 2.91 (m, 2 H, *cis* and *trans*), 4.47 (q, $J = 7.0$ Hz, 1 H, *trans*), 4.64 (br s, 1 H, *cis*), 5.47 – 5.64 (m, 2 H, *cis* and *trans*), 7.07 – 7.24 (m, 3 H, *cis* and *trans*), 7.34 (dm, $J = 7.2$ Hz, 1 H, *cis*), 7.57 (dm, $J = 7.2$ Hz, 1 H, *trans*); High-resolution MS, Calcd for $C_{14}H_{18}O$: 202,1358. Found m/e (relative intensity): 202,1373 (M^+ , 64), 184 (36), 159 (100).

***cis*-, and *trans*-2,3-Benzo-6-(*trans*-1-butenyl)cyclohexanol (*cis*-, and *trans*-12a):** IR (neat film) ν 3370 (m), 1020 (s), 990 (m) 970 (w) cm^{-1} ; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 1.01 (t, $J = 7.4$ 3 H, *trans*), 1.02 (t, $J = 7.4$ 3 H, *cis*), 1.66 – 1.77 (m, 2 H, *cis* and *trans*), 1.66 – 1.77 (m, 2 H, *cis* and *trans*), 1.79 – 1.86 (m, 1 H, *cis*), 1.92 – 2.02 (m, 1 H, *trans*), 2.05 – 2.14 (m, 2 H, *cis* and *trans*), 2.32 (dt, $J = 3.0, 8.3$ Hz, 1 H, *trans*), 2.55 (ddd, $J = 3.7, 7.7, 14.5$ Hz, 1 H, *cis*), 2.76 – 2.97 (m, 2 H, *cis* and *trans*), 4.48 (dd, $J = 3.1, 8.3$ Hz, 1 H, *trans*), 4.66 (dd, $J = 3.7, 4.1$ Hz, 1 H, *cis*), 5.43 (ddt, $J = 8.3, 15.5, 1.4$ Hz, 1 H, *trans*), 5.59 (ddm, $J = 7.6, 15.5$ Hz, 1 H, *cis*), 5.68 – 5.76 (m, 1 H, *cis* and *trans*), 7.08 – 7.25 (m, 3 H, *cis* and *trans*), 7.40 (d, $J = 7.4$ Hz, 1 H, *cis*), 7.58 (d, $J = 7.4$ Hz, 1 H, *trans*); High-resolution MS, Calcd for $C_{14}H_{18}O$: 202,1358. Found m/e (relative intensity): 202,1329 (M^+ , 75), 184 (32), 159 (100).

***trans*-6-(*trans*-2-Butenyl)-3,3-dimethyl-2,4-dioxabicyclo[4,4]decane (13):** IR (neat film) ν 1363 (s), 1196 (s), 1096 (s), 1026 (m), 970 (s) cm^{-1} ; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 0.77 (m, 1 H), 1.42 (s, 3 H), 1.47 (s, 3 H), 1.68 (br dd, $J = 6.2, 1.5$ Hz, 3 H), 1.80 – 1.83 (m, 1 H), 2.17 (dd, $J = 13.7, 7.5$ Hz, 3 H), 2.60 (br dd, $J = 13.7, 7.5$ Hz, 1 H), 3.36 (dd, $J = 11.4, 1.5$ Hz, 1 H), 3.60 (d, $J = 11.4$ Hz, 1 H), 3.68 (dd, $J = 4.4, 11.4$ Hz, 1 H), 5.40 (m, 1 H, coalescing to dt, $J = 15.0, 7.0$ Hz by irradiation at 1.68), 5.55 (m, 1 H, coalescing to d, $J = 15.0$ Hz by irradiation at 1.68); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 18.1, 19.8, 24.9, 26.1, 27.4,

28.5, 29.7, 30.0, 37.3, 68.7, 76.4, 99.3, 126.5, 128.1; High-resolution MS, Calcd for $C_{14}H_{24}O_2$: 224.1776. Found m/e (relative intensity): 224.1774 (M^+ , 27), 166 (100).

References

1. a) M. Kimura, A. Ezoe, K. Shibata, Y. Tamaru, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4033 – 4044. b) M. Kimura, H. Fujimitsu, A. Ezoe, K. Shibata, M. Shimizu, S. Matsumoto, Y. Tamaru, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 397 – 399.
2. a) P. W. Jolly, G. Wilke, ‘‘The Organic Chemistry of Nickel’’ Academic, New York, 1975, Vol. 2.; b) K. Fisher, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 943.; c) G. Wilke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 185.; c) H. W. B. Reed, *J. Chem. Soc.* **1986**, *106*, 4678..
3. a) P. A. Wender, N. C. Ihre, C. R. D. Correia, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* 5904.; b) P.A. Wender, N. C. Ihre, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2451.; c) P. A. Wender M. L. Snapper, *ibid.* **1987**, *28*, 2221.; d) P. A. Wender, N. C. Ihre, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4678.
4. K Tamao, K. Kobayashi, Y. Ito, *Synlett*, **1992**, 539.
5. a) P. A. Wender, T. E. Smith, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1255.; b) *idem*, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 824.; c) *idem*, *ibid*, **1995**, *60*, 2962.; d) P. A. Wender, T. E. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6432.
6. Y. Sato, M. Takimoto, K. Hayashi, T. Katsuhara, K. Takagi, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9771.
7. K. Shibata, M. Kimura, S. Shimizu, Y. Tamaru, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2181 – 2183.
8. H. Harayama, T. Kuroki, M. Kimura, S. Tanaka, Y. Tamaru, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2352 – 2354.
9. a) M. L. Bremmer, N. A. Khatri, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3661 – 3666.; b) Y. Sato, M. Takimoto, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1624 – 1634.
10. Y. Sato, M. Takimoto, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1624 – 1634.
11. a) R. Giovannini, T. Stüdemann, G. Dussin, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*

1998, 37, 2387 – 2390. b) S. Vettel, A. Vaupel, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7473 – 7481.